

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-123548

(43)Date of publication of application : 21.05.1993

---

(51)Int.Cl.

B01D 71/02  
C01B 3/56

---

(21)Application number : 03-291389

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 07.11.1991

(72)Inventor : SHIGEMURA SADATO  
SUEDA MINORU  
IMAI TETSUYA  
FUNADA TORU

---

### (54) PRODUCTION OF HYDROGEN SEPARATION MEMBRANE

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a void-free film by sealing the flaw (crack, void) of the uppermost surface of a film by applying Ni electroplating to the surface of a metal porous body to form an Ni plating layer and subsequently applying Pd electroplating to the Ni plating layer to form a Pd plating layer and further applying Pd electroless plating to the Pd plating layer while the metal porous body is sucked under a vacuum from the rear surface thereof.

**CONSTITUTION:** In a method for forming a Pd hydrogen separation film to the surface of a metal porous body, at first, Ni electroplating is applied to the surface of the metal porous body and Pd electroplating is subsequently applied to the formed Ni plating layer and Pd electroless plating is further applied to the Pd electroplating layer while the metal porous body is sucked under vacuum from the rear surface thereof. As a result, the flaw (crack, void) of the uppermost surface of the film is sealed and a void-free film can be formed. Since the Pd plating film is thin and has excellent hydrogen possibility shortened, the decomposition and consumption of a plating bath are reduced and sharp cost reduction can be achieved.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-123548

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 D 71/02	5 0 0	8822-4D		
C 0 1 B 3/56	A	9041-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-291389

(22)出願日 平成3年(1991)11月7日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 重村 貞人

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 末田 穰

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 今井 哲也

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素分離膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 水素分離膜の製造方法に関する。

【構成】 金属多孔体を基材とし、この基材表面に第一層に電気Niめっき、第二層に電気Pdめっきを行った後、金属多孔体の裏面から真空吸引方式により無電解Pdめっきを行うか、又は、電気Pdめっきの後にガラスビーズ等によりPdめっき皮膜表面をブラストを行いPdめっきに発生する微細な割れを圧縮衝撃で変形させ表面に貫通する割れの数を減少させ、引き続き上記真空吸引方式で無電解Pdめっきを行って皮膜最表面の欠陥(割れ、気孔)を封じて無気孔の膜を形成する方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属多孔体表面にPd水素分離膜を形成する方法において、先ず金属多孔体表面に電気Niめっきを行い、次に同Niめっき層上に電気Pdめっきを行った後、上記金属多孔体の裏面から真空吸引しつつ、上記電気Pdめっき層上に無電解Pdめっきを行うことを特徴とする水素分離膜の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の水素分離膜の製造方法において、電気Pdめっきを行った後、同めっき層をショットピーニング処理した後、金属多孔体の裏面から真空吸引しつつ無電解Pdめっきを行うことを特徴とする水素分離膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水素分離膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、燃料電池の開発が盛んに行われており、その中でも各種ガス、例えば、 $\text{CH}_4$ 等のガスを触媒を用い改質反応により水素ガスを製造し、このガスを燃料として発電するシステムが開発されている。

【0003】このような炭化水素系ガスを改質して水素ガスを製造する新しい方法として、反応管内に水素のみを選択的に透過するPdあるいはPd合金膜を設置して、反応系外に生成した水素を除去しながら反応させるメンブレンリアクタが提案されている。また、水素を分離する方法としては、セラミックあるいは金属製の多孔体チューブの表面にPd膜をめっき法により形成し多孔体チューブ内側の混合ガスより水素を分離して多孔体チューブ及び膜を通過して水素を分離する方法が提案されている。

【0004】このPdめっき方法としては、一般には、析出応力、膜厚の均一性等を考慮し無電解めっき法が採用されている。しかし、金属多孔体表面は微細な孔が無数存在し、この表面にPdめっきで無気孔の皮膜を形成するためには長時間めっきにより膜厚を厚くする必要がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の方法によれば以下のような問題点がある。

(1) 金属不織布で製作された金属多孔体は表面における孔の大きさ、分布状況が製品毎にばらつきを生じやすい。従って、多孔体間で通気抵抗のばらつきがあり、引き続き実施するPdめっきにおいても無気孔の膜を形成する場合には、めっき時間、すなわち、めっき厚がそれぞれ異なる場合がある。

(2) Pd無電解めっきのみでは無気孔の膜を形成するためには膜厚を厚くする必要がある、この結果、水素透過率が低下し十分な性能を発揮せず効率が非常に悪い。

(3) 無電解Pdめっき液は長時間使用すると、金属イ

オン濃度、還元剤の減少によるめっき速度の変化及びめっき液の分解が生じやすい。

【0006】以上のような欠点があり、この結果、めっき処理コストが高くつく上、水素透過率も低く技術的、かつ産業的にも不利である。

【0007】本発明は上記技術水準に鑑み、従来技術におけるような不具合のない水素分離膜の製造方法を提供しようとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は

(1) 金属多孔体表面にPd水素分離膜を形成する方法において、先ず金属多孔体表面に電気Niめっきを行い、次に同Niめっき層上に電気Pdめっきを行った後、上記金属多孔体の裏面から真空吸引しつつ、上記電気Pdめっき層上に無電解Pdめっきを行うことを特徴とする水素分離膜の製造方法。

【0009】(2) 上記(1)記載の水素分離膜の製造方法において、電気Pdめっきを行った後、同めっき層をショットピーニング処理した後、金属多孔体の裏面から真空吸引しつつ無電解Pdめっきを行うことを特徴とする水素分離膜の製造方法。である。

【0010】本発明を要約すると、本発明は金属多孔体を基材とし、この基材表面に第一層に電気Niめっき、第二層に電気Pdめっきを行った後、金属多孔体の裏面から真空吸引方式により無電解Pdめっきを行うか、又は、電気Pdめっきの後にガラスビーズ等によりPdめっき皮膜表面をブラストを行いPdめっきに発生する微細な割れを圧縮衝撃で変形させ表面に貫通する割れの数を減少させ、引き続き上記真空吸引方式で無電解Pdめっきを行って皮膜最表面の欠陥(割れ、気孔)を封じて無気孔の膜を形成する方法である。

## 【0011】

【作用】先ず、最初に金属多孔体の表面に電気Niめっきを行うことにより、常にPdめっき前の多孔体の通気抵抗を一定にすることができる。すなわち、通気抵抗の種々異なった多孔体と電気Niめっき時間(膜厚)の関係を把握しておくことにより、多孔体の通気抵抗が一定となり以後のPdめっき条件が固定でき常に再現性のあるめっきが実施可能となる。

【0012】次に、このNiめっき皮膜上に薄膜で無欠陥のPdめっき皮膜(水素透過膜)を形成するにあたり、Niめっき上に直接無電解Pdめっきを行うと必要以上に膜厚を厚くしないと無欠陥の膜が形成されない。従って、中間に割れは発生するが貫通するピンホールのない電気Pdめっきを行い最終の無電解Pdめっき膜厚を薄くするものである。

【0013】電気Pdめっき後、金属多孔体の裏面から真空吸引を行いながら無電解Pdめっきを行えば、電気Pdめっき皮膜に発生している微細な割れの中に無電解めっき液が強制的に、かつ、連続的に新しいめっき液が

供給されるため、単純に浸漬した場合に比較し、はるかに速い速度で割れの内部にPdが析出する。このことにより、無電解Pdめっき時間が大幅に短縮され、この結果、Pd全体の膜厚が薄くできる。

【0014】電気Pdめっき膜は前述したとおり微細な割れが無数に発生しており、この割れを短時間で埋める方法として真空吸引法を採用するものであるが、更にめっき時間を短縮する手段として、電気Pdめっき後に該めっき表面をガラスビーズブラストを行うことにより微細な割れを機械的に押しつぶして割れの数を減少させることにより、後工程の真空吸引無電解Pdめっき時における真空吸引性（余りにも割れが多いと真空吸引ができない場合がある）が低下するため、あらかじめビーズブラストで割れの数を減少させるようにする。このことにより、更に短時間で無電解Pdめっきが完了し無電解Pdめっき厚が薄く、性能向上が計れる。

【0015】以上の方法を採用することにより、Pdめっき皮膜の膜厚が薄く水素透過性能が優れ、更にめっき時間が短縮できるためめっき液の分解、消耗が少なく、その結果大幅なコスト低減が計れ技術的商業的に非常に有利である。

【0016】

【実施例】

（実施例1）触媒を充填した金属多孔体チューブ内にC<sub>H<sub>4</sub></sub>ガスを通し高温加熱によりH<sub>2</sub>ガスを製造するプロセス、すなわち、メンブレンリアクタにおけるH<sub>2</sub>分離膜作製にあたり本発明を採用した。

【0017】外径20mmφ（肉厚1mm）、長さ300mmのSUS316繊維焼結多孔体チューブの外表面に先ず最初に予め求めておいた多孔体の通気抵抗とめっき条件に基づき塩化物浴によるNiめっきを15A/dm<sup>2</sup>で7min.行った。

【0018】引き続き電気Pdめっきを1.0A/dm<sup>2</sup>で30min.行い約10μmのPd膜を形成した。なお、Niめっき及び電気Pdめっき時はめっき液がチューブ内側に浸透しないようにチューブ内側より内圧をかけ実施した。その後、チューブの片端に盲キャップを行い、チューブ内にガラス管を通しゴム栓でシールした後、真空ポンプによりチューブ内側を真空吸引し、チューブ外表面に3μmの無電解Pdめっきを実施した。

【0019】めっき後、チューブ内に窒素ガス圧3kg/cm<sup>2</sup>をかけ通気抵抗を測定した結果、ガス漏れは全くなく優れた分離膜であった。

【0020】比較として、一般に行われているPdめっき法、すなわち、金属多孔体表面に無電解法によりPd

めっきを行った分離膜（この場合は皮膜の気孔を皆無とするためPdめっき圧は約25μmである）を作製した。

【0021】両分離膜を差圧2kg/cm<sup>2</sup>、温度500℃で水素透過速度を求めた結果、図1に示す如く実施例1による分離膜は比較材に比べ優れた性能を示す。

【0022】（実施例2）外径20mmφ（肉厚1mm）、長さ300mmのSUS316繊維焼結多孔体チューブの外表面に先ず最初に実施例1と同様のNiめっきを行った。引き続き電気Pdめっきを1.0A/dm<sup>2</sup>で15min.行い約5μmのPd膜を形成した。その後、平均粒子径150μmの球状ガラスビーズを使用し吹きつけ圧力3kg/cm<sup>2</sup>、距離150mmでPdめっき表面をショットピーニングした。更に、その後、実施例1と同様の方法で真空吸引方式で3μmの無電解Pdめっきを実施した。

【0023】めっき後、チューブ内に窒素ガス圧3kg/cm<sup>2</sup>をかけ通気抵抗を測定した結果、ガス漏れは全くなく優れた分離膜であった。

【0024】図1に実施例2の方法で製作した分離膜及び比較材分離膜との差圧2kg/cm<sup>2</sup>、温度500℃における水素透過速度を求めた結果を示す。この結果、本発明による水素透過性能は従来より行われている方法に比較して優れた性能を示す。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば次のような効果を奏する。

（1）一次Niめっきにより水素分離膜としてのPdめっき前の金属多孔体の通気抵抗を一定にすることができ、後工程のPdめっき膜厚の管理が容易である。

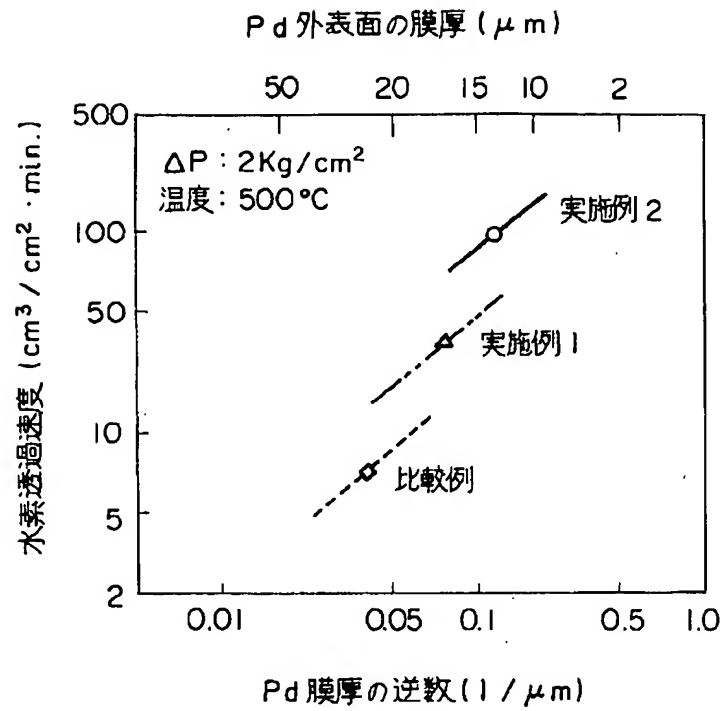
（2）無電解Pdめっきのみでは薄膜で無欠陥のPd皮膜を得ることは非常に困難である。しかし、本発明の一つの特徴である中間に電気Pdめっきを行うことにより無電解Pdめっきで生じるような基材に貫通するようなピンホールは発生せず非常に微細なクラックの発生のみである。このような微細な皮膜上への無電解Pdめっきは微細なクラックを埋めるためであり真空吸引めっきで短時間に無気孔の膜が得られる。

（3）上記（2）の中間にガラスビーズによるショットピーニングを行うことにより更に中間の電気Pdめっき及び最終の無電解Pdめっき時間（膜厚）が短縮できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例によって得られた水素分離膜の水素透過速度の性能を示す図表

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 船田 徹  
 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
 三菱重工業株式会社広島研究所内

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of a hydrogen demarcation membrane.

[0002]

[Description of the Prior Art] in recent years, development of a fuel cell carries out briskly -- having -- \*\*\*\* -- the inside of it -- various gas 4, for example, CH<sub>4</sub>, etc. -- hydrogen gas is manufactured for gas by the reforming reaction using a catalyst, and the system which generates this gas as a fuel is developed.

[0003] As a new method of reforming such hydrocarbon system gas and manufacturing hydrogen gas, Pd or Pd alloy film which penetrates only hydrogen alternatively is installed within a reaction, and the membrane reactor made to react, removing the hydrogen generated out of the system of reaction is proposed. Moreover, as an approach of separating hydrogen, Pd film is formed in the front face of a ceramic or a metal porous body tube by the galvanizing method, and the method of separating hydrogen, passing a porous body tube and the film and separating hydrogen from the mixed gas of the porous body tube inside is proposed.

[0004] Generally as this Pd plating approach, the nonelectrolytic plating method is adopted in consideration of the homogeneity of deposit stress and thickness etc. However, a metal porous body front face needs to thicken thickness with long duration plating, in order for a detailed hole to recognize countless existence and to form the coat of non-pore in this front face with Pd plating.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] According to the conventional approach, there are the following troubles.

(1) The magnitude of a hole [ in / in the metal porous body manufactured with the metal nonwoven fabric / a front face ] and a distribution situation tend to produce dispersion for every product. Therefore, there is dispersion in ventilation resistance between porous bodies, and when forming the film of non-pore also in Pd plating carried out succeedingly, plating time amount, i.e., plating thickness, may differ, respectively.

(2) In order to form the film of non-pore only with Pd nonelectrolytic plating, it is necessary to thicken thickness, consequently the rate of hydrogen permeation falls, and don't demonstrate sufficient engine performance, but effectiveness is very bad.

(3) If non-electrolyzed Pd plating liquid carries out long duration use, change of metal ion concentration and the plating rate by reduction in a reducing agent and disassembly of plating liquid will tend to produce it.

[0006] When there are the above faults, consequently plating processing cost costs dearly, the rate of hydrogen permeation is also industrially [ technically / it is low and / and ] disadvantageous.

[0007] This invention tends to offer the manufacture approach of a hydrogen demarcation membrane without fault [ as / in the conventional technique ] in view of the above-mentioned technical level.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention is the manufacture approach of the hydrogen demarcation membrane characterized by to perform non-electrolyzed Pd plating on the above-mentioned electric Pd plating layer, carrying out vacuum suction from the rear face of the above-mentioned metal porous body after performing electric nickel plating on a metal porous body front face first and then performing electric Pd plating on this nickel plating layer in the approach of forming Pd hydrogen demarcation membrane in (1) metal porous body front face.

[0009] (2) The manufacture approach of the hydrogen demarcation membrane characterized by performing non-electrolyzed Pd plating, carrying out vacuum suction from the rear face of a metal porous body after performing electric Pd plating and carrying out shot-peening processing of this plating layer in the manufacture approach of the hydrogen demarcation membrane the above-mentioned (1) publication. It comes out.

[0010] If this invention is summarized, this invention will use a metal porous body as a base material. On this base material front face at the first pass Electric nickel plating, After performing electric Pd plating to the second layer, [ whether a vacuum suction method performs non-electrolyzed Pd plating from the rear face of a metal porous body, and ] Or the number of the cracks which are made to transform the detailed crack which performs blasting for Pd plating coat front face with a glass bead etc. after electric Pd plating, and is generated in Pd plating with a compression impact, and are penetrated on a front face is decreased. It is the approach of performing non-electrolyzed Pd plating by the above-mentioned vacuum suction method succeedingly, stopping the defect (divided pore) of the coat outermost surface, and forming the film of non-pore.

[0011]

[Function] First, ventilation resistance of the porous body before Pd plating can always be made regularity by performing electric nickel plating on the front face of a metal porous body first. That is, by grasping the relation between the porous body from which ventilation resistance differed variously, and electric nickel plating time amount (thickness), the ventilation resistance of a porous body becomes fixed and operation of the plating which can fix future Pd plating conditions and is always reproducible is attained.

[0012] Next, in forming defect-free Pd plating coat (hydrogen permeable film) with a thin film on this nickel plating coat, if direct non-electrolyzed Pd plating is performed on nickel plating, unless it will thicken thickness beyond the need, the defect-free film is not formed. Therefore, in the middle, a crack performs electric Pd plating without the pinhole penetrated although it generates, and makes the last non-electrolyzed Pd plating thickness thin.

[0013] After electric Pd plating, if non-electrolyzed Pd plating is performed, performing vacuum suction from the rear face of a metal porous body, as compared with the case where nonelectrolytic plating liquid is simply immersed into the detailed crack generated in electric Pd plating coat since new plating liquid is supplied continuously compulsorily, Pd deposits inside a crack at a far quick rate. Non-electrolyzed Pd plating time amount is sharply shortened by this, consequently thickness of the whole Pd is made thinly.

[0014] Although electric Pd plating film adopts a vacuum suction method as an approach of the detailed crack having occurred innumably and burying this crack for a short time as it was mentioned above As a means to shorten plating time amount, furthermore, by crushing a detailed crack mechanically and decreasing the number of cracks by performing glass bead blasting for this plating front face after electric Pd plating Since the vacuum suction nature at the time of the vacuum suction radio solution Pd plating of a back process (vacuum suction may not be able to be performed if remainder also has many cracks) falls, it is made to decrease the number of cracks by bead blasting beforehand. By this, non-electrolyzed Pd plating is completed further for a short time, non-electrolyzed Pd plating thickness is thin and the improvement in the engine performance can be measured.

[0015] By adopting the above approach, since the thickness of Pd plating coat is thin, hydrogen permeability ability is excellent and plating time amount can be shortened further, there are little disassembly of plating liquid and consumption and it is [ as a result, large cost reduction can be measured, and ] very advantageous technically commercially.



[0016]

[Example]

(Example 1) It is CH<sub>4</sub> in the metal porous body tube filled up with the catalyst. It is gas by through heating at high temperature H<sub>2</sub> H<sub>2</sub> in the process which manufactures gas, i.e., a membrane reactor, This invention was adopted in demarcation membrane production.

[0017] Based on the ventilation resistance and the plating conditions of a porous body for which the outside surface of outer-diameter 20mmphi (thickness of 1mm) and an SUS316 fiber sintering porous body tube with a die length of 300mm was asked beforehand first, it is nickel plating by the chloride bath 15 A/dm<sup>2</sup> 7min. It carried out.

[0018] It is electric Pd plating succeedingly 1.0 A/dm<sup>2</sup> Pd film of about 10 micrometers of 30min. deeds was formed. In addition, at the time of nickel plating and electric Pd plating, internal pressure was applied and carried out from the tube inside so that plating liquid might not permeate the tube inside. Then, after performing the blank cap at one end of a tube and carrying out the seal of the glass tube with a through rubber stopper into a tube, vacuum suction of the tube inside was carried out with the vacuum pump, and 3-micrometer non-electrolyzed Pd plating was carried out to the tube outside surface.

[0019] As a result of applying the nitrogen gas pressure of 3kg/cm<sup>2</sup> after plating and in a tube and measuring ventilation resistance, gas leakage was the demarcation membrane which there is not and was excellent.

[0020] As a comparison, the Pd galvanizing method currently generally performed, i.e., the demarcation membrane which performed Pd plating on the metal porous body front face with the non-electrolytic decomposition process, (in this case, in order to make pore of a coat there be nothing, Pd \*\*\*\*\* is about 25 micrometers) was produced.

[0021] As a result of finding a hydrogen permeation rate at the differential pressure of 2kg/cm<sup>2</sup>, and the temperature of 500 degrees C, as both demarcation membranes are shown in drawing 1, the demarcation membrane by the example 1 shows the engine performance which was excellent compared with comparison material.

[0022] (Example 2) The same nickel plating as an example 1 was first performed to the outside surface of outer-diameter 20mmphi (thickness of 1mm), and an SUS316 fiber sintering porous body tube with a die length of 300mm. It is electric Pd plating succeedingly 1.0 A/dm<sup>2</sup> Pd film of about 5 micrometers of 15min. deeds was formed. Then, shot peening of the Pd plating front face was carried out in the spray pressure of 3kg/cm<sup>2</sup>, and the distance of 150mm using the spherical glass bead with a mean particle diameter of 150 micrometers. Furthermore, 3-micrometer non-electrolyzed Pd plating was carried out by the vacuum suction method by the same approach as an example 1 after that.

[0023] As a result of applying the nitrogen gas pressure of 3kg/cm<sup>2</sup> after plating and in a tube and measuring ventilation resistance, gas leakage was the demarcation membrane which there is not and was excellent.

[0024] The result of having found the hydrogen permeation rate in the differential pressure of 2kg/cm<sup>2</sup> with the demarcation membrane and comparison material demarcation membrane which were manufactured by the approach of an example 2 to drawing 1, and the temperature of 500 degrees C is shown. Consequently, the hydrogen permeability ability by this invention shows the engine performance which was excellent as compared with the approach currently performed conventionally.

[0025]

[Effect of the Invention] According to this invention, the following effectiveness is done so as explained above.

(1) Ventilation resistance of the metal porous body before Pd plating as a hydrogen demarcation membrane can be made regularity with primary nickel plating, and management of Pd plating thickness of a back process is easy.

(2) It is very difficult to obtain defect-free Pd coat with a thin film only with non-electrolyzed Pd plating. However, by performing electric Pd plating in the middle which is one description of this invention, it does not generate but a pinhole which is penetrated to a base material which is produced with non-electrolyzed Pd plating is only generating of a very detailed crack. Non-electrolyzed Pd plating

of a up to [ such a detailed coat ] is for burying a detailed crack, and the film of non-pore is obtained with vacuum suction plating for a short time.

(3) Further middle electric Pd plating and the last non-electrolyzed Pd plating time amount (thickness) can be shortened by performing shot peening by the glass bead in the middle of the above (2).

---

[Translation done.]